# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-233486

(43) Date of publication of application: 27.08.1999

(51)Int.CI.

H01L 21/306

(21)Application number: 10-256001

(71)Applicant: MOTOROLA INC

(22)Date of filing:

26.08.1998

(72)Inventor: PAUL WILLIAM DREYER

MICHAEL J DAVISON

**RALF A DIASTEN** 

(30)Priority

Priority number: 97 917982

Priority date: 27.08.1997

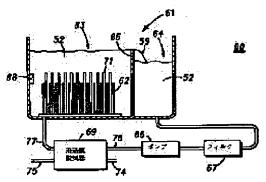
Priority country: US

# (54) METHOD AND DEVICE FOR ETCHING DIELECTRIC LAYER ON SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an etching method which has high selectivity and high controllability of a dielectric material on a semiconductor wafer and which can simply and easily be incorporated in an existing etching process and to provide a device.

SOLUTION: A wet etching container 61 stores wet etching solvent for etching a dielectric on a semiconductor substrate. The wet etching container 61 has a tab 63 separated from a tank 64 by a wall 65. The tab 63 is filled with wet etching solvent to the height of the wall 65. The tank 64 is filled with wet etching solvent to height lower than that of the wall 65. A pump 66 is connected to the tank 64 and wet etching solvent is pumped into the tab 63 through a permeable film deaerator 69. A cause that wet etching solvent goes over the wall and flows out from the tank occurs by adding wet etching solvent to the tab. The permeable film deaerator 69 reduces the concentration of reaction factors in wet etching solvent.



### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

08.08.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

### (19)日本国特許庁(JP)

HO1L 21/306

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平11-233486

(43)公開日 平成11年(1999)8月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FΙ

H01L 21/306

D

J

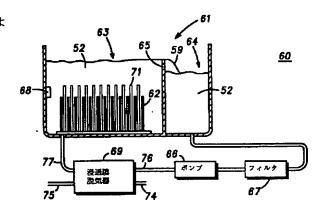
## 審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全 8 頁)

(21) 出願番号	<b>特願平10-256001</b>	(71) 出願人	390009597
			モトローラ・インコーポレイテッド
(22)出顧日	平成10年(1998) 8 月26日		MOTOROLA INCORPORAT
			RED
(31)優先権主張番号	917982		アメリカ合衆国イリノイ州シャンパーグ、
(32)優先日	1997年8月27日		イースト・アルゴンクイン・ロード1303
(33)優先権主張国	米国(US)	(72)発明者	ポール・ウィリアム・ドライアー
			アメリカ合衆国アリゾナ州ギルバート、イ
			ースト・メリル・アベニュー2894
	÷	(72)発明者	マイケル・ジェイ・ダビジョン
			アメリカ合衆国アリゾナ州メサ、サウス90
			ス・ストリート752
		(74)代理人	
		(1.2) (0.2)	最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 半導体基板上の誘電体層をエッチングする方法および装置

(57)【課題】 半導体ウェハ上の誘電体材料の高選択性および高制御性であるエッチング方法であり、既存のエッチング工程内に単純に、簡単に、組み込めるエッチング方法および装置を提供する。

【解決手段】 ウェットエッチング容器が、半導体基板上の誘電体をエッチングするためのウェットエッチング 剤を貯蔵する。ウェットエッチング容器は、壁によってタンクから分離されるタブを有する。タブは、壁の高さまでウェットエッチング剤で満たされる。タンクは、その壁の高さよりも低い高さまでウェットエッチング剤で満たされる。ポンプがタンクに結合し、タブへ浸透膜脱気器を介してウェットエッチング剤をボンピングする。タブへウェットエッチング剤を加えることにより、ウェットエッチング剤が壁を越えてタンク流れ出る原因となる。浸透膜脱気器は、ウェットエッチング剤内に反応因子の濃度を減少させる。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板上の誘電体をエッチングする 装置(60)であって:エッチング剤(52)を溜める ウェットエッチング容器(61);前記ウェットエッチ ング容器(61)に前記エッチング剤(52)を供給す るためのポンプ(66);および前記ポンプ(66)に 結合する浸透膜脱気器(69)であって、それにより、 前記ウェットエッチング容器(61)へ前記エッチング 剤(52)が供給される前に、前記エッチング剤(5 2) 内の第一ガスを第二ガスで置換する、ところの浸透 膜脱気器(69);から構成されることを特徴とする装 置。

1

【請求項2】 半導体ウェハ(71)上の誘電体をエッ チングする方法であって:洗浄されたエッチング剤を造 るために、浸透膜脱気器(69)を介してエッチング剤 (52)を洗浄する段階;および前記洗浄されたエッチ ング剤内に前記半導体ウェハ(71)の一部分を沈める 段階であって、それにより、前記半導体ウェハ(71) 上の誘電体層をエッチングする段階; から構成されるこ とを特徴とする方法。

【請求項3】 前記誘電体を除去する際に、表面の非平 坦性を減少させるように前記半導体ウェハ (71)上の 誘電体をエッチングするための方法であって: 浸透膜脱 気器(69)を用いてエッチング剤(52)から酸素お よびオゾンを除去する段階であって、前記エッチング剤 (52) が脱酸素される、ところの段階; および前記誘 電体をエッチングするために脱酸素された前記エッチン グ剤(52)内に、前記半導体ウェハ(71)を沈める 段階;から構成されることを特徴とする方法。

【請求項4】 半導体ウェハ(71)上の誘電体をエッ チングする方法であって:溶存ガスを有するエッチング 剤(52)を供給する段階;第一側および第二側を有す る膜(51)を準備する段階;前記膜(51)の第一側 に前記エッチング剤(52)を晒す段階であって、前記 エッチング剤(52)は前記膜(51)を通過しない、 ところの段階。前記膜(51)の前記第二側にガスを晒 す段階:前記溶存ガスの前記エッチング剤(52)を浸 透を介し洗浄する段階であって、それにより洗浄された エッチング剤を造る、ところの段階;および前記洗浄さ れたエッチング剤内に前記半導体ウェハ(71)を沈め 40 る段階であって、それにより、前記誘電体層をエッチン グする、ところの段階;から構成されることを特徴とす る方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は一般に半導体材料のエッ チングに関し、特に半導体ウェハ上の誘電体材料のウェ ットエッチングに関する。

[0002]

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】ウェ 50 【0007】バッファード酸化膜エッチング剤において

ットエッチングは、半導体ウェハから材料を除去するの に半導体ウェハプロセスに広く使用されていた。半導体 産業に亘って理録使用されているウェットエッチングの 例としては、バッファード酸化膜エッチ(BOE)があ る。BOEは、リンドープドケイ酸塩ガラス(PSG)のよう な誘電材料をエッチングするのに使用されていた。PSG は、半導体デバイスまたは微細機構センサ構造(microm achining sensor structures)を形成する際に、半導体 ウェハの領域を保護するための犠牲層として、通常使用 されていた。PSGは、また、半導体ウェハ上の導電領域 を互いに電気的に絶縁するためにも使用される。

【0003】ウェットエッチング工程は、典型的には、 界面活性剤中に半導体ウェハを晒すことにより開始され る。次に、半導体ウェハは誘電体材料をエッチングする ためにエッチング剤が再循環する容器内に沈める。エッ チング後、半導体ウェハは脱イオン水内で濯がれ、次に 気体状イソプロピルアルコール (isopropyl alcoholvap or) 内で乾燥せられる。いくつかの構造(例えば、微細 機構センサ構造など)においては、半導体ウェハは、脱 イオン水内で濯がれた後、過酸化水素水に沈められる。 次に、第2の脱イオン水でのリンス処理がなされ、半導 体ウェハは気体状イソプロピルアルコール内で乾燥され る。一般に、半導体産業におけるウェットエッチング工 程は、長年の間大きな変化はなかった。

【0004】従って、半導体ウェハ上の誘電体材料の高 選択性および髙制御性であるエッチング方法を有すると とは優位である。さらに、既存のエッチング工程内に単 純に、簡単に、組み込めるエッチング方法であれば、優 位である。

[0005]

20

【好適実施例の詳細な説明】誘電体ウェットエッチング 工程を改善する2つの理由は、集積回路を形成する構造 体の構造の大きさのコンスタントな縮小化および半導体 ウェハ上の微小機構構造の形成に伴うエッチングタイム の長化である。理論的には、ウェットエッチング剤は誘 電体材料のみをエッチングする。しかしながら、実際に は、従来のウェットエッチング技術はオーバーエッチン グを引き起こし、あるいはエッチング制御性を悪化させ る(即ち、ウェハロット間のばらつきが増加する)。 【0006】典型的に、望ましくない溶存ガスが、ウェ ットエッチング剤の中に存在し、エッチング工程の間に 望ましくない影響を与える。これらの望まれないガス は、反応因子(reactive agents)になりやすい。例え ば、反応因子が、半導体基板の露出領域または半導体基 板を被覆する露出材料と反応し、望ましくない層を露出 領域上に形成してしまう。また、反応因子はエッチング 速度を変化させてしまう。例えば、エッチング速度の低 下により望ましくない影響としてウェハ工程のサイクル タイムを長くしてしまう。

みられる2つの反応因子は酸素とオゾンである。バッフ ァード酸化膜エッチング剤は、半導体ウェハプロセスに おいて頻繁に使用される誘電体ウェットエッチング剤で ある。バッファード酸化膜エッチング剤はシリコンなた はポリシリコンをエッチングしないが、二酸化シリコン (silicon dioxide) をエッチングするのに非常に効果 的である。溶存酸素またはオゾンは、ウェハ上の露出さ れたすべてのシリコンまたはポリシリコンと反応し、二 酸化シリコンを形成する。次に、BOEは、新しく形成さ れた二酸化シリコンをエッチングする。エッチング剤内 に溶存する酸素のために二酸化シリコンが形成されると いう問題は、そのウェットエッチング剤から酸素(又は オゾン)を除去することによって軽減される。

【0008】半導体ウェハプロセスにおける誘電体エッ チング剤内に溶存する反応因子の問題を示している実施 例としては、相補型金属酸化物半導体(CMOS)トランジ スタの形成に使用される方法がある。高性能CMOSトラン ジスタは、実質的に100オングストローム以下のゲート 酸化膜厚を有する。典型的には、そのゲート酸化膜厚 は、CMOSデバイスの幾何学的縮小化に伴い、減少させ る。理想的には、そのゲート酸化膜厚は、そのトランジ スタの幅と長さに亘り均一であることである。ゲート酸 化膜は、その酸化膜が成長する表面に従うので、半導体 ウェハの表面の不均一性(aberration)または表面の非 平坦さ (roughness) が、トランジスタの動作特性に影 響を与える。例えば、表面が非常に非平坦な場合、デバ イスが不良になる原因になり、または望ましくない期間 的信頼性 (long term reliability) の問題の原因にな る。

【0009】プロセス前の半導体は、完全な平坦な表面 を有していない。さらに、ウェハプロセス工程が進む と、さらに半導体の非平坦性(即ち表面の粗ささ)が増 す。特に、半導体ウェハ表面に、少なくとも一回または 数回の酸化工程を、ゲート酸化を成長させる前に、実行 することが通常行なわれる。酸化膜エッチング工程は、 シリコン酸化膜層を成長させる段階、および誘電体ウェ ットエッチングでシリコン酸化膜層を除去する段階を含

【0010】半導体表面から誘電体層を除去する際に、 その表面は、誘電体ウェットエッチング剤内に存在する 酸素および/またはオゾンのために、非平坦(非平面) になる。ウェットエッチング工程の間、半導体表面の部 分が露出され、一方で、他の残りの部分が誘電体層によ って被覆されているため、このようなことが起こる。誘 電体ウェットエッチング剤内の酸素および/またはオゾ ンは、半導体ウェハの露出部分を酸化し、それによっ て、二酸化シリコンが形成される。不均―なエッチング 速度でエッチングされる誘電体層、不均一な厚さを有す る誘電体層またはその組み合わせにより、半導体表面の たい。ウェットエッチング剤内の溶存酸素およびオゾン により形成される二酸化シリコンは、犠牲酸化膜エッチ ングの間に最初に表面が露出される低い領域を生じさせ るウェットエッチング剤によって除去される。全体とし て、ウェットエッチングのために表面の非平坦さを増す 結果になる。その非平坦さは多くの酸化工程を増加させ るという悪化を伴う。前述したとおり、半導体ウェハの 非平坦な表面上に成長するゲート酸化膜のような酸化膜 は、半導体表面の外形に順応する。とのように、トラン ジスタは、予期されるようなゲート酸化膜の不均一平面

も有することなく、またモデル化されたデバイスから予

想されるデバイスの動作特性も有しない。

【0011】半導体ウェハから得られる経験的データ が、この問題の重要性を示している。表面の非平坦性を 特徴化したエッチングされていないウェハは、0.88nmの 高さのピーク測定値 (Zmax) および0.078nmの半導体ウ ェハ上の高さの変化の標準偏差を有する。半導体ウェハ 上の高さの変化の標準偏差は、また高さの変化の二乗平 均 (RMS) とも呼ばれる。半導体ウェハが、85秒間バッ 20 ファード酸化膜エッチング剤でエッチングされると、1. 58nmのZmaxおよび0.18nmの高さの変化のRMSを有すると とになる。半導体ウェハが、300秒間そのバッファード 酸化膜エッチング剤でエッチングされると、2.81nmのZm axを有し、0.29nmの高さの変化のRMSを有することにな る。半導体ウェハが、900秒間そのバッファード酸化膜 エッチング剤でエッチングされると、3.24nmのZmaxを有 し、0.41nmの高さの変化のRMSを有することになる。こ のように、エッチング時間の増加により、表面の非平坦 性が増す。

【0012】一般に、バッファード酸化膜エッチング剤 のような、ウェットエッチング剤内の反応因子、即ち、 酸素および/またはオゾンは、表面の非平坦化が起きる のを防ぐために濃度を減少、削減しなければならない。 さらに、ウェットエッチング工程は、反応因子がそのプ ロセスに再進入することを防止する段階を組み込まなけ ればならない。そのプロセスは、実施例によって、もっ とも良く開示されている。そのプロセスは、その実施例 に限定されず、異なる反応因子で、異なる誘電体ウェッ トエッチング剤に適用してもよい。

【0013】当業界において良く知られているバッファ 40 ード酸化膜エッチング (BOE) は、頻繁に、例えば半導 体基板のような基板から、犠牲酸化層のような誘電体材 料をエッチングために使用される。半導体業界におい て、典型的に使用される犠牲酸化層はリンドープドケイ 酸ガラス、テトラメチル亜リン酸塩(tetramethylphosp hite) ドープドガラスなどである。典型的には、その基 板は、例えば、1分程の時間の間、界面活性剤に浸す。 実施例として、その界面活性剤は、ポリオキシアルキレ ンアルキルフェニル (polyoxyalkylenealkylphenyl) で その部分は、他の部分の前に露出されるととを理解され 50 もよく、Waco Chemica1製のNCW 601A(商標)の水溶性

個体でもよい。

【0014】その基板の少なくとも一部分は、例えば、 フッ化アンモニウム6に対して、フッ化水素1の割合で ある6対1(6:1)バッファード酸化膜エッチング剤のよ うなエッチング剤の再循環容器に浸される。

【0015】エッチング剤の再循環は、エッチング剤が 容器からあふれることにより成される。その容器からあ ふれるエッチング剤の部分は、再循環経路に集められ、 フィルタを通してポンピングされ、インジェクタを介し て容器内に再導入される。そのエッチング剤の成分およ び温度、エッチング工程の長さは、その工程に依って幅 広く変化させることが可能である(例えば、半導体デバ イス対微細機構のように)。これらのパラメータは、各 エッチング工程を最適にするように適応させ得る。その エッチング剤内に溶存する酸素と反応する基板上のすべ ての構造(または、その基板自身)は、シリコン酸化膜 を形成し、そのエッチング剤によってエッチングされ

【0016】エッチング後、その半導体ウェハは脱イオ ン水の循環容器内で濯がれる。その濯ぎの間の抵抗値が 監視される。最初は、エッチング剤は導電性なので、低 抵抗値が記録される。エッチング剤の濃度が脱イオン水 内に溶解するにつれて、導電性は減少する。典型的に は、その濯ぎの工程は、ある抵抗値を超過すると、停止 する。代りに、その濯ぎは、所定時間後に停止してもよ い。方法においても、目的の1つは、エッチング剤を濯 ぎ、半導体ウェハからのパーティクルを濯ぐことであ

【0017】ウェットエッチング剤内の溶存酸素の問題 は、エッチング剤が大量につくられる工場で始まる。エ ッチング剤のための化学工場は、そのエッチング剤内の 酸素またはオゾンを減少させるためのすべての段階を行 わない。このように、ウェットエッチング内に溶存する 酸素およびオゾンの量は、エッチング剤の製造者および 出荷(shipment)によっても変化する。典型的に、エッ チング剤は、大量な形態で半導体製造業者に、例えば、 列車によって出荷される。次に、そのエッチング剤は、 要求される容器に加えられ、再び満たされるために、エ ッチング容器で測深される(plumbed)。

【0018】図1は、半導体産業に亘って頻繁に使用さ れているウェットエッチング容器10を図示したもので ある。一般に、ウェットエッチング装置は、ウェットエ ッチング容器10、ポンプ11およびフィルタ12から 構成される。ウェットエッチング剤の温度を制御するた めの加熱器/冷却器は、示されていない。ウェットエッ チング容器10は、石英またはポリテトラフルオロエチ レン (polytetrafluoroethylene) のようなエッチング 剤に対して不浸透性の材料から成る。ウェットエッチン グ容器10はパーティクルの除去するために設計され る。特に、ウェットエッチング容器10は、ウェットエ 50 ッチング容器30の平面図である。本実施例において、

ッチング工程の間に発生するパーティクルの大部分がウ ェットエッチング剤の表面付近でみられるという事実を 利用して設計されている。

【0019】ウェットエッチング容器10は、タブ14 およびタンク(reservoir)15とウェットエッチング 容器10とを分離する壁13を有する。タンク15は、 ポンプ11へ結合するドレイン16を含む。ポンプ11 は、エッチング剤18をフィルタ12を介してタンク1 5からポンピングし、導入部分17でタブ14に戻され る。フィルタ12は、ポンプ11とタブ14との間を結 合し、それによって、タンク15から回収されたエッチ ング剤からすべてのパーティクルをフィルタにより除去 する。タンク15からタブ14を分離する壁13は、ウ ェットエッチング容器10の外壁の高さよりも低い。タ ブ14は、壁13の高さまで、エッチング剤18で満た される。タンク15は、壁13の高さよりも低い高さま でエッチング剤18で満たされる。ウェットエッチング 容器10は、エッチング剤18がタブ14内に跳ね返る ことなしに、タンク15内に流れ落ちるように、設計さ れる。エッチング剤18が流れ落ちることは、参照番号 19によって特定される線によって示される。 エッチン グ剤18がタンク15からタブ14ヘポンピングされる ことにより、エッチング剤18は、壁13を超えて流れ 落ち、タンク15へ戻る。タブ14へポンプ11によっ て供給されるろ過されたエッチング剤の量は、タブ14 からタンク15ヘエッチング剤18の表面上に浮遊する パーティクルを運搬するために十分でなければならな い。代表的に、エッチング剤18はタブ14の底に供給 され、パーティクルを運搬するエッチング剤を除去す る。半導体ウェハ(図示せず)は、ポリテトラフルオロ エチレンウェハボート(図示せず)内に位置づけられ、 エッチング剤18内に浸される。

【0020】前述したとおり、酸素および/またはオゾ ンが、化学材料供給者から運搬される際に、バッファー ド酸化膜エッチング剤のようなウェットエッチング剤内 に溶存する。酸素はまた、周囲環境にエッチング剤を晒 すことによっても、エッチング剤内に拡散し得る。この ことは、多くのウェットエッチング容器がふたを有しな いという事実にある程度起因する。

【0021】図2は、本発明の一つの特徴に従って、ウ 40 ェットエッチング容器20に取り付けられるふた21の 図である。窒素のような非反応性(不活性)ガスが、エ ッチング剤内に酸素が拡散することを防止するために、 エッチング剤の表面に亘ってスプレイされる。窒素のよ うな不活性ガスがエッチング剤に溶解した場合、誘電体 のエッチングの工程に影響を与えないことに注意された い。図3は、本発明の他の特徴に従った、ウェットエッ チング剤の表面に亘って、非反応性または不活性ガスを スプレイするための手段の実施例を図示したウェットエ 20

そのスプレイ手段は開口32を有する管31である。管 31は、ウェットエッチング容器30の周りに位置づけ られる。 開口32は、エッチング剤の表面全体に亘って 不活性ガスをスプレイし、それによって、周囲環境との 接触を最小限にする。不活性ガスの例としては、窒素、 二酸化炭素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン およびキセノンである。これらの不活性ガスは、エッチ ング剤に溶解したとしても、半導体ウェハまたは半導体 ウェハ上の他の材料と反応しない。

【0022】図4は、本発明にしたがった、エッチング 剤の脱気 (degasifying) のためのシステム40を概略 的に図示したものである。一般に、誘電体のエッチング のためのバッファード酸化膜エッチング剤のようなウェ ットエッチング剤が、工場、または半導体設備にバルク の形態 (bulk form) で、貯蔵される。半導体設備でバ ルクの状態で貯蔵されている現場または化学設備で、溶 存するガスまたは酸化ガス(即ち、酸素およびオゾン) を除去するために、エッチング剤を脱気することは、ウ ェットエッチング容器にウェットエッチング剤を加え、 満たすときに、その脱気を省略し、または軽減する。主 に、ウェットエッチング容器は、反応因子が除去される ために、ウェットエッチング剤で満たされた後、直ちに エッチングに使用可能である。

【0023】代表的には、エッチング剤は、貯蔵場所に 移動される前に、脱気されている。脱気は、ウェットエ ッチング剤に溶存する反応因子の量を減少させる工程で ある。一つの方法としては、ウェットエッチング剤は、 脱気して、貯蔵場所に移動される。反応因子を含む環境 に晒されなければ、貯蔵場所にある間に、反応因子の量 が増加することはない。他の方法は、貯蔵場所において もウェットエッチング剤を引き続き脱気することであ る。バルク貯蔵単位41が、エッチング剤を保存する。 ポンプ42が、浸透膜脱気器 (osmetic membrane dagas ifier) 43を介してエッチング剤をポンピングしてい る。それにより、反応因子を不活性ガスと入れ換えてい る。例えば、エッチング剤がバッファード酸化膜エッチ ング剤であった場合、反応因子は酸素および/またはオ ゾンであり、不活性ガスは窒素である。他の不活性ガス または真空引きが、バッファード酸化膜エッチング剤か ら酸素を除去、取り除くために使用され得る。浸透膜脱 気器43は、不活性ガスを受け取るガス導入部分44 と、不活性ガスおよびエッチング剤から除去されたガス を排気するためのガス導出部分45とを有する。浸透膜 脱気器43は、エッチング剤を受け取るためにポンプ4 2に結合する液体導入部分46と、脱気されたエッチン グ剤をバルク貯蔵単位41またはウェットエッチング容 器に戻す液体導出部分47とを有する。そのシステム は、動作において、浸透膜脱気器43を介してバルク貯 蔵単位41からエッチング剤を循環させ、エッチング剤 内に溶存ガス濃度を減少させる。

【0024】図5は、浸透膜脱気器がどのように動作す るかを示した図である。浸透膜51が、ウェット誘電体 エッチング剤のような液体52を、不活性ガス53から 分離する。浸透膜51は、ガスは浸透可能であるが、液 体52はガス53と一緒の側へ浸透することは不可能で ある。浸透膜51に垂直な矢印54は、ガスが浸透膜5 1を介して通過し得ることを示している。代表的に、液 体52およびガス53の両者は、浸透膜51の横を亘っ て流れている。浸透膜51に平行な矢印56は、浸透膜 51に沿って流れる液体52およびガス53を示してい る。液体52は、連続的に、浸透膜51を通って流れ、 それにより、溶存がスを含む液体52を浄化する。ガス 53は浸透膜51を通って流れ、それにより、浸透膜脱 気器から溶存ガスおよび混合ガスを除去する。

【0025】浸透膜脱気器は拡散の主要部分に働く。ガ スの高濃度の領域が、そのガスの低濃度を有する領域に 拡散する。その範囲において、ガスの濃度は、体積につ いて平衡状態に達する。浸透膜脱気器がどのように機能 するかの簡単な説明が、液体52としてバッファード酸 化膜エッチング液、溶存ガス(即ち反応因子)として酸 素および/またはオゾンのような酸化ガス、バッファー ド酸化膜エッチング液52内で、ガス53のような窒素 を使用することにより、提示される。浸透膜51は、バ ッファード酸化膜エッチング液52内の酸により影響を 受けない。例えば、ポリプロピレンオおよびポリテトラ フルオロエチレンは、それらがバッファード酸化膜エッ チング剤内で使用される場合のように酸と反応しないの で、浸透膜にとって良い材料である。二酸化炭素、ヘリ ウム、ネオン、アルゴン、クリプトンおよびキセノンの ような他のガスは、バッファード酸化膜エッチング剤か らの酸素および/またはオゾンを除くのに使用され得 る。真空引きもまた、バッファード酸化膜エッチング剤 からの酸素を除去するための選択肢の1つである。バッ ファード酸化膜エッチング剤52は浸透膜51の第1側 にある。気状の窒素53は浸透膜51の第2側にある。 酸素/オゾンの濃度は、浸透膜51の第2側におけるよ りも、第1側においてずっと高い。このように、酸素お よび/またはオゾンは、その濃度がより低く、かつ窒素 ガス53の濃度がより高い第2側へ浸透膜51を介して 40 拡散する。その工程は、バッファード酸化膜エッチング 剤52内の酸素および/またはオゾンの濃度を減少さ せ、バッファード酸化膜エッチング剤52を還元する。 同様に、窒素ガス53の濃度は、浸透膜51の第1側に おけるよりも第2側において高い。このように、窒素ガ ス53は、酸素および/またはオゾンの濃度がより高 く、かつ窒素ガス53の濃度がより低い浸透膜51の第 1側において、バッファード酸化膜エッチング剤内に、 浸透膜51を介して拡散する。いくらかの窒素ガス53 と同様に、浸透膜51の第2側における酸素/オゾン 50 は、フィルタ43から排出される。窒素ガス53は継続 20

して浸透膜51の第2側に導入され、窒素ガス53の濃 度が浸透膜51の第2側において、確実に常により大き くなるようにする。

【0026】バッファード酸化膜エッチング剤のよう な、誘電体エッチング剤から酸素を除去することのでき る浸透膜脱気器は、Hoechst Celanese Corporationによ って、製造されている。浸透膜は、バッファード酸化膜 エッチング剤52の一部分であるフッ化アンモニウムお よびフッ化水素によって影響を受けないポリプロピレン から成る。浸透膜脱気器はエクストラフロー浸透膜接触 器 (extra-flow membrane contactor) として販売され ている。Hoechst Celanese Corporationによって販売さ れている浸透膜脱気器は、食品業界において頻繁に使用 されている。例えば、ソーダおよびビールの加気/脱気 に使用される。他の用途としては、限外濾過、逆浸透、 およびイオン交換のような水の処置である。

【0027】図6は、半導体上の誘電体をエッチングす るための装置60の図である。同じ参照番号は、その図 において、同じ要素を示すのに使用されていることを理 解されたい。装置60は、ウェットエッチング容器6 1、ウェットエッチング剤52の温度を制御する加熱器 /冷却器ユニット(図示せず)、ポンプ66、フィルタ 67および浸透膜脱気器69を含む。ウェットエッチン グ容器61は、ウェットエッチング剤52で満たされ、 半導体ウェハ71を運搬するウェハ運搬器62を保持す るように設計されている。ウェットエッチング容器61 は、エッチング剤52を周囲環境から保護するために、 ふたおよびガス洗浄(両者とも図示せず)を有する。そ のふたおよびガス洗浄は、図2、3にそれぞれ示されて いる。ウェットエッチング容器61は、タブ63および タンク64から構成される。壁65が、タブ63をタン ク64から分離する。エッチング剤52は、壁65の高 さまでタブ63に満たされる。エッチング剤52は、タ ンク64内の壁65の髙さよりも低いレベルまで満たさ れる。

【0028】ポンプ66が、タンク64からタブ63ま でエッチング剤をポンピングする。ポンプ66は、代表 的には、タブ63の底の部分にエッチング剤52を供給 する。エッチングされた半導体ウェハからパーティクル のほとんどは、エッチング剤52の表面に浮遊し、タン ク64内へあふれ出る。フィルタ67が、タンク64お よびポンプ66に結合し、それにより、エッチング剤5 2内に存在するパーティクルを濾過する。浸透膜脱気器 69は、ポンプ66および管63に結合し、それによ り、エッチング剤52から反応因子を除去する。浸透膜 脱気器69は、不活性ガスを受け取るためにガス導入部 分74および不活性ガスおよびエッチング剤52から除 かれたガスを排気するためのガス導出部分75を有す る。浸透膜脱気器69は、エッチング剤52を受け取る

脱気されたエッチング剤52をタブ63へ戻し、供給す るための液体導出部分77を有する。窒素、二酸化炭 素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトンおよびキ セノンのようなガスが、エッチング剤52から反応因子 を除くために、浸透膜脱気器69のガス導入部分へつな がる。ガス導出部分75は、エッチング剤52から取り 除かれた不活性ガスおよび反応因子の混合したものを除 去するための出口である。真空装置もまた、浸透膜脱気 器69のガス部分に結合し、それによって、エッチング 剤52内の反応因子を除去する。洗浄は、反応因子を不 活性ガスと交換することによって、または真空への拡散 を介して結果としてエッチング剤を洗浄するように、エ ッチング剤52から酸素を除去するこよによって、ウェ ットエッチング剤内に反応因子の濃度を減少させる方法 である。例えば、タブ63内で洗浄されたエッチング剤 と接触するセンサ68は、反応因子(酸素および/また はオゾン)の濃度を検知する。センサ68は、エッチン グ剤52内の反応因子の濃度が誘電体エッチングプロセ スに十分に起因する程低くなったときを決定する。

【0029】半導体上の誘電体をエッチングするための ウェットエッチング容器61の機能は、タンク64から タブ63へのウェットエッチング剤52を含む。タブ6 3 およびタンク64を満たす、または再度満たす際に、 洗浄されたエッチング剤52を供給することによって、 誘電体エッチング工程のサイクルタイムが減少する。洗 浄されたエッチング剤が供給されなければ、反応因子が 誘電体のエッチングの適用が許容されるレベルに減少す るまで、エッチング剤52は浸透膜脱気器69を介して 循環されなければならない。エッチング剤52に存在す る反応因子の量はセンサ68によって検知される。

【0030】ウェハ運搬器62は、半導体ウェハ71の 少なくとも一部分が洗浄されたエッチング剤内に沈めら れ、その上に位置づけられる誘電体層をエッチングする ように、タブ63内に位置づけられる。エッチング剤 は、エッチング剤52内に溶存するパーティクルおよび 反応因子をそれぞれ除去するために、ポンプ66によっ て、フィルタ67および浸透膜脱気器69を介して連続 的に循環される。誘電体層がエッチングされ得る速度、 即ち、エッチング速度は、洗浄されるエッチング剤の加 熱または冷却によって変化し得る。浸透膜脱気器69お よびフィルタ67を有するポンプ66の配置は、図6に 示される配置に限られず、誘電体エッチングの必要性お よび使用される要素に依り実質的に変更可能である。浸 透膜脱気器69は、既存のウェットエッチング容器シス テムに簡単に適用される比較的安価な要素である。浸透 膜脱気器69は、誘電体エッチング剤からの溶存ガスの 除去において、窒素バブリング(nitrogen bubbling) のように、他の従来技術に十分に適用(outperform)で きる。浸透膜脱気器69はまた、半導体製造環境内では ためにポンプ66へ結合する液体導入部分76、および 50 寿命が長い。なぜなら、その浸透膜の要素は、誘電体エ

ッチング剤内で使用される酸と反応しないからである。 ウェットエッチング容器内の浸透膜脱気器69の予期寿 命は、数年であり、コスト的に非常に効果的であり、一 方で、デバイスの性能およびイールドを向上させる。

【0031】例えば、二酸化シリコンは、通常、犠牲酸 化層、または半導体デバイスにおける2つの導電層を電 気的分離するための誘電体層として使用される。前述し たように、半導体基板上の表面の非平坦性は、二酸化シ リコン犠牲層がバッファード酸化膜エッチング液のよう なエッチング液を使用してエッチングされるために、引 10 き起こされる。バッファード酸化膜エッチング液内の酸 素および/またはオゾンは、半導体基板のすべての露出 部分上、即ち、その表面に二酸化シリコンを形成する。 それは、実質的にバッファード酸化膜エッチング液によ って、続いてエッチングされ、それによって、低い個所 を形成してしまう。全体的な結果として、半導体基板上 に高い部分および低い部分ができてしまう(表面の非平 坦性)。反応因子、即ち、酸素および/またはオゾンを バッファード酸化膜エッチング液から除去することは、 二酸化シリコンの形成を減少または抑制する。バッファ ード酸化膜エッチング液は、シリコンのような半導体材 料と反応しない。浸透膜脱気器69を使用したウェット エッチングの実験において、明確な改善がみられた。エ ッチングされていないウェハおよび非洗浄バッファード 酸化障エッチング液内でエッチングされたウェハからの データは以前に開示されている。浸透膜脱気器で洗浄さ れたバッファード酸化膜エッチング液で900秒間エッチ、 ングされた犠牲二酸化シリコンは、1.16nmのZmaxおよび 0.071mmのRMS高さの変化が測定された。代替的に、窒素 バブリングを使用し洗浄されたバッファード酸化膜エッ チング液で900秒間エッチングされた犠牲二酸化シリコ ンは、1.90nmのZmaxおよび0.19nmのRMS高さの変化が測 定された。浸透膜脱気器の使用により、薄いゲート酸化 膜およびサブミクロンデバイスを形成する際にクリティ カルである表面の非平坦性を十分に減少させる。

【0032】とれまでに半導体基板上の誘電体層をエッ チングするための装置および方法をが提供された。本発 明にしたがったウェットエッチング方法は、ウェットエ ッチングに溶存する反応因子を減少させることにより、 半導体基板がエッチングされないようにする。本方法 は、簡単であり、単純であり、不活性ガスまたは真空を 用いてエッチング剤内の反応性ガスを減少させるために 浸透膜脱気器を使用することによって、簡単に、単純に 実施できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】従来のウェットエッチング容器の図。

【図2】本発明に従った、ウェットエッチング容器に取 り付けられたフタの図。

【図3】本発明に従った、エッチング剤表面上に不活性 ガスをスプレイするための管を示したウェットエッチン 50 グ容器の平面図。

【図4】本発明に従った、エッチング剤の脱気のための 浸透膜脱気器を有するシステムを示した概略図。

12

【図5】図4の浸透膜脱気器の動作を示した図。

【図6】本発明に従った、半導体上の誘電体をエッチン グするための装置を示した図。

#### 【符号の説明】

10 ウェットエッチング容器

11 ポンプ

12 フィルタ

13 壁

14 タブ

15 タンク

16 ドレイン

17 導入部分

18 エッチング剤

20 ウェットエッチング容器

21 ふた

30 ウェットエッチング容器

20 31 管

32 開口

40 システム

41 バルク貯蔵単位

42 ポンプ

43 浸透膜脱気器

44 ガス導入部分

45 ガス導出部分

46 液体導入部分 47 液体導出部分

30 51 浸透膜

52 液体

53 ガス

54 矢印

56 矢印

60 装置

61 ウェットエッチング容器

62 ウェハ運搬器

63 タブ

64 タンク

65 壁 40

66 ポンプ

67 フィルタ

68 センサ

69 浸透膜脱気器

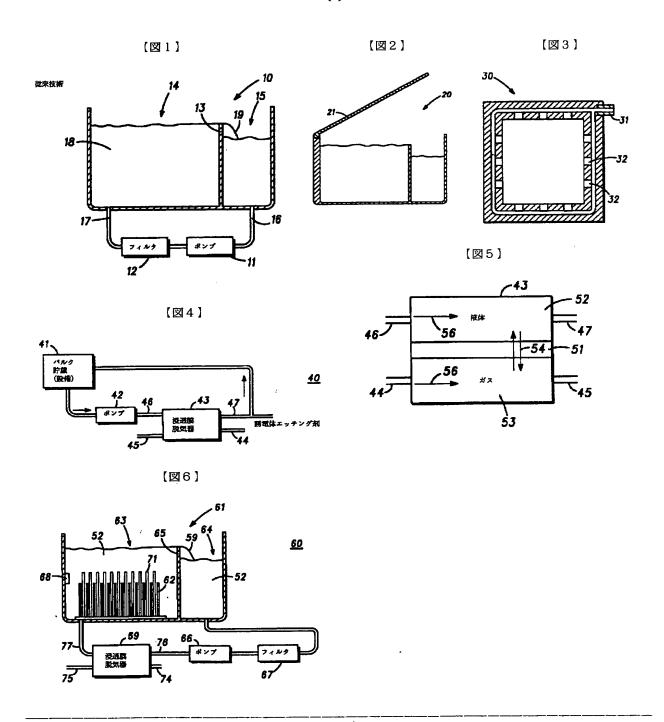
7 1 半導体ウェハ

74 ガス導入部分

75 ガス導出部分

76 液体導入部分

77 液体導出部分



## フロントページの続き

(72)発明者 ラルフ・エー・ダイアステン アメリカ合衆国アリゾナ州フェニックス、 イースト・デザート・ブルーム・ウェイ 3510